

ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER AND DEVELOPER

Patent number: JP10020563
Publication date: 1998-01-23
Inventor: SUGANUMA TORU; TOSAKA HACHIRO; MOCHIZUKI
MASARU; IWAMOTO YASUTAKA; KOBAN AKIHIRO;
WATANABE KAZUTO
Applicant: RICOH CO LTD
Classification:
- international: G03G9/113; G03G9/083
- european:
Application number: JP19960193935 19960704
Priority number(s):

Abstract of JP10020563

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an electrophotographic developer which withstands a long term continuous high speed copying even a magnetic toner is used in high toner concn. by coating a surface with a silicone oil, a silane coupling agent and resin.

SOLUTION: The surface is coated with the silicone oil, the resin and the silane coupling agent. The silicone oil is used by selecting properly from the silicone oil in accordance with a required characteristic. The silicone oil is a compd. expressed by the formula and a treatment such as hydralytic condensation polymerization is applied with trialkyl monochlorosilane at a terminal. In the formula, R<1> and R<2> are an alkyl group such as methyl, ethyl and propyl, a fluoroalkyl group substituted with a fluorine atom, aryl group or a group modifying these groups with polyether alcohol, epoxy compd., epoxy ether compd., phenol, carboxylic acid or mercaptan, etc., or a hydrogen atom.

.....
Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-20563

(43)公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/113		G 0 3 G 9/10	3 5 2
	9/083		9/08	1 0 1
			9/10	3 6 2

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-193935
(22)出願日 平成8年(1996) 7月4日

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(72)発明者 菅沼 亨
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 登坂 八郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 望月 賢
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用キャリアおよび現像剤

(57)【要約】

【課題】 シリコンオイルをキャリアに対して十分に固定化し、かつ耐スベント性を向上させ、磁性トナーを高トナー濃度で使用した場合でも、長時間の連続高速複写に耐え得る電子写真用現像剤を提供すること。

【解決手段】 本発明によれば、シリコンオイル、シランカップリング剤及び樹脂により、表面が被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア及び現像剤が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンオイル、樹脂及びシランカップリング剤により、表面が被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項 2】 シリコンオイルがフッ素変性シリコンオイルであることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用キャリア。

【請求項 3】 シリコンオイルがメチルヒドロジェンシリコンオイルであることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用キャリア。

【請求項 4】 シリコンオイルがジメチルシリコンオイルであることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用キャリア。

【請求項 5】 シランカップリング剤がアミノ基を含むシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1、3 及び 4 項の中のいずれかの請求項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 6】 シランカップリング剤がクロロ基を含むシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1～4 項の中のいずれかの請求項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 7】 樹脂がシリコン樹脂であることを特徴とする請求項 1～6 項の中のいずれかの請求項記載の電子写真用キャリア。

【請求項 8】 誘電率が 2.5～3.5 であるトナーと請求項 1～7 項の中のいずれかの請求項記載のキャリアから成ることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項 9】 樹脂と磁性粉とを主成分とする磁性トナーと請求項 1～8 項の中のいずれかの請求項記載のキャリアから成る電子写真用現像剤。

【請求項 10】 磁性トナーの誘電率が 2.5～3.5 であることを特徴とする請求項 9 記載の電子写真用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用キャリア及び電子写真用現像剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 キャリアとトナーの混合物からなる二成分現像剤は電子写真用現像剤として一般的に使用されている。微細なトナーが、キャリアとトナーの摩擦により発生する静電気力により保持されている。複写に際し、静電潜像にこの現像剤が近づくと、静電潜像が形成する電界により発生する吸引力がトナーとキャリア間の結合力よりも大きいので、トナーのみが静電潜像上に吸引付着されて、静電潜像が可視化されるものである。そして、連続する複写操作は、現像によって消費されたトナーを補給しながら進められ、現像剤の中のキャリアは反復使用される。従って、キャリアは長時間の使用されるので、常に所望する極性と十分な摩擦帯電量を持つ必要

がある。しかし、従来のキャリアは粒子間又は現像部内壁との機械的衝突に基づく発熱により、キャリア表面にトナー膜が形成するいわゆるスペント化現象が生ずる。スペント化現象が発生すると、キャリアの帯電特性の低下のためにキャリアの帯電特性が使用時間と共に低下し、画像劣化を招く原因となる。このようなスペント化を防止するために、従来より樹脂を用いてその表面を被覆したキャリアや樹脂にシリコンオイルを含有させた樹脂被覆層により被覆したキャリアについて、種々の発明が存在する。

【0003】 近年、複写機等の画像形成装置は高速化が進み、又、装置の小型化による現像剤の使用量が少量化されたために、現像剤に対する技術的要求も多く、中でも、キャリアの耐久性を向上させることが大きな課題となっている。キャリアの耐久性を向上させる技術として、上記に述べたシリコンオイルを樹脂被覆層により被覆したキャリアが提案されている。例えば、特開昭 62-66268 号の発明ではシリコンオイルを含有したシリコン樹脂により被覆したキャリアが用いられている。しかしながら、このキャリアでは疎水性基をキャリアの表面に配向させるようにする為に、シリコンオイルは架橋することができない。その為、高速複写を長時間行くとシリコンオイルと樹脂からなる被覆混合樹脂層からシリコンオイルが脱離し、樹脂だけが残されるので、十分な耐スペント性が得られない。また、特開平 3-46669 号、特開平 3-46670 号、特開平 3-46671 号には、シリコンオイルを変性したエポキシ変性シリコンオイル、末端反応性シリコンオイル、水酸基を有するシリコンオイルを単体で被覆したり、もしくは樹脂と混合させた混合樹脂により被覆した中に含有させたキャリアが提案されている。これらキャリアではシリコンオイルをキャリアへの表面に固定化することには成功したが、キャリアとの結合の点では十分な結果は得られていない。また、キャリアとトナーを混合使用する二成分現像剤としては、非磁性体のトナーとキャリアからなる現像剤と磁性体のトナーとキャリアからなる現像剤に大別される。両者を比較すると、磁性体のトナーとキャリアからなる現像剤が、次の理由から、採用される傾向にある。

1. 現像部中のトナー濃度の許容幅が広く、精密なセンサーを必要としないこと。
2. トナー中に磁性体を含む為、非磁性トナーに比べ、トナーの飛散が少ないこと。
3. キャリアと帯電させる為、摩擦帯電が安定すること。

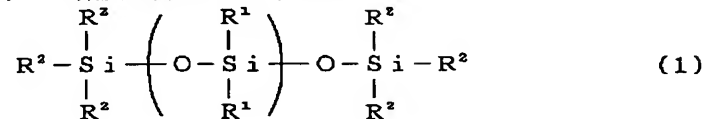
しかし、磁性体のトナーからなる現像剤を用いて非磁性体のトナーからなる現像剤よりも現像剤部中のトナー濃度が高い状態で、長時間の連続高速複写を行うと、トナーのスペント化が進み、帯電特性が低下するといった問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、シリコンオイルをキャリアに対して十分に固定化し、かつ耐スペント性を向上させ、磁性トナーを高トナー濃度で使用した場合でも、長時間の連続高速複写に耐え得る電子写真用現像剤を提供することである。

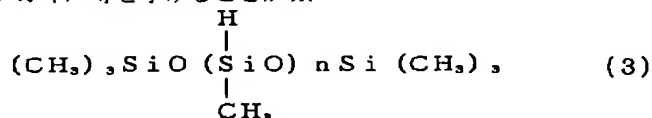
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、シリコンオイル、シランカップリング剤及び樹脂により、表*

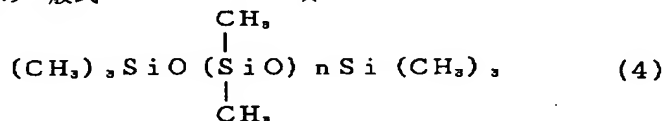


(式中、R¹及びR²は、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、弗素原子により置換されたフロロアルキル基、アリール基、又はこれらの基がポリエーテルアルコール、エポキシ化合物、エポキシポリエーテル化合物、フェノール、カルボン酸又はメルカプトタンなどにより変性された基、又は水素原子を表わす。nは正の整数である。)で表わされる化合物であり、末端にトリアルキルモノクロシランにより加水分解重縮合などの処理がほどこされているものである。

【0007】具体的には、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素化アルキル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル等を挙げることが※



(式中、nは正の整数を表わす)で表わされる。ジメチルシリコンオイルは、下記の一般式



(式中、nは正の整数を表わす)で表わされる。

【0009】シリコンオイルの使用割合は、被覆樹脂に対して、0.5〜30重量%、好ましくは2〜20重量%である。上記範囲よりもシリコンオイルの使用割合が少ないと、本発明のシリコンオイルとしての効果が発揮されない。また、上記範囲を越えると、キャリア表面が不均一になって、耐久性の低下を招く結果となる。

【0010】本発明の電子写真用キャリアの被覆に使用

*面が被覆されていることを特徴とする電子写真用キャリア及び現像剤が提供される。

【0006】

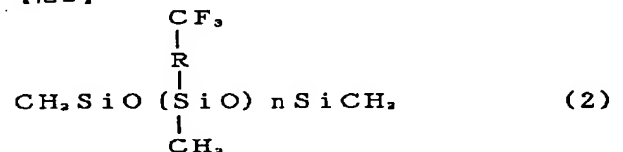
【発明の実施の形態】本発明の電子写真用キャリアの被覆に使用するシリコンオイルとしては、要求される特性に応じてシリコンオイルの中から適宜選択して用いることができる。シリコン油は、一般式

【化1】

※できる。

【0008】耐スペント性を向上させる為には、下記一般式で表されるフッ素化アルキル変性シリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、ジメチルシリコンオイルを用いることが有効である。フッ素変性シリコンオイルは、下記の一般式

【化2】



(式中、Rはメチレン基、nは正の整数を表わす)で表わされる。メチルハイドロジェンシリコンオイルは、下記的一般式

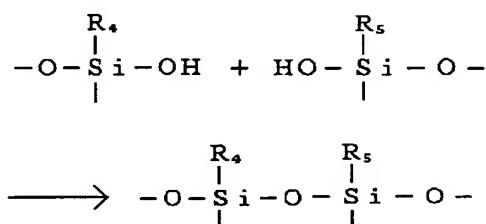
【化3】

★【化4】

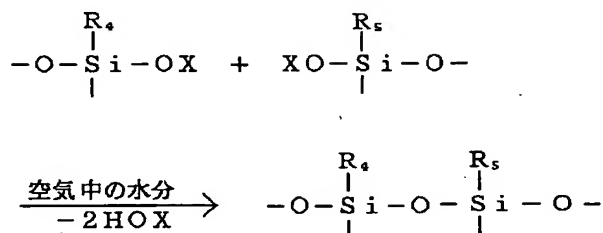
する樹脂としては、シリコンオイルおよびシランカップリング剤と溶解することができ、キャリアを被覆できるものであれば、一般的に知られている樹脂で差し支えなく、これらの中から適宜選択して用いることが出来る。具体的には、例えばアクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アミノ樹脂、シ

リコーン樹脂、または、これらの共重合体樹脂、変性樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の中でも、シリコーン樹脂は、シリコーンオイルとの相溶性がよい為、シランカップリング剤によるシリコーンオイルの固定化を行いやすく、また、シリコーンオイルを含有した場合の成膜性も良好なことから、より好ましい。

① 加熱脱水縮合反応



② 室温湿気硬化反応



式中、OXは、アルコキシ基、ケトオキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基などを表す。このような縮合反応型シリコーン樹脂において特に好ましいものは、置換基がメチル基であるものである。置換基がメチル基である縮合反応型シリコーン樹脂により得られる被覆層においては、構造が緻密になり撥水性がよく、耐湿性の極めて良好なキャリアを製造することができる。又、本発明においてシリコーン樹脂としては、加熱硬化型シリコーン樹脂、常温硬化型シリコーン樹脂のいずれをも用いることができる。この中の常温硬化型シリコーン樹脂を用いる場合には、硬化させるために特に高温に加熱することを必要としないので、本発明のキャリアを容易に製造することができる。常温硬化型シリコーン樹脂は、通常の雰囲気下において20～25℃程度の温度またはこれより僅かに高い温度で硬化するシリコーン樹脂であり、硬化のために100℃を越える温度を必要としないものである。本発明ではこれらの樹脂を単独又は二種以上混合して用いてもよい。

【0012】本発明の電子写真用キャリアの被覆に使用するシランカップリング剤としては、シリコーンオイル及びシリコーン樹脂と溶解することができ、キャリアを被覆できるものであれば、一般的に知られているシランカップリング剤の中から適宜選択して用いることができる。シランカップリング剤とシリコーンオイル及びシリコーン樹脂を混合した混合物により電子写真用キャリア

*【0011】シリコーン樹脂としては、縮合反応型シリコーン樹脂を用いることができる。縮合反応型のシリコーン樹脂は、次の①の加熱脱水縮合反応、及び②の室温湿気硬化反応するものが特に好ましい。

【化5】

の被覆を行うとシリコーンオイルをキャリアに十分に固定化を行うことができる。その結果、長時間連続高速複写を行ったときであっても、トナースペント化の防止が可能となり、帯電量の低下を引きおここともない。したがって得られる複写の画像濃度は低下せず、地肌部にトナーが付着しないので良好な画像を形成することができる。また、磁性トナーを高トナー濃度で使用してもトナースペントが少なく、長時間の連続高速複写が可能となる。

30

40

50

【0013】使用するシランカップリング剤としては、例えば、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-アニノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロ

シラン、等が挙げられる。また、耐スペント化の防止に加え、長時間の連続高速複写時に安定した帯電量を得る為には、特にアミノ基、又はクロロ基を有するシランカップリング剤が好ましい。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、市販されているものでよく、例えばSH6020、SH6020P、SZ6023（東レ・ダウコーニング・シリコン社製）、KBM602、KBM603、KBE903、KBM573（信越シリコン社製）等が挙げられる。これらアミノ基を有するシランカップリング剤をシリコンオイルと共に樹脂に含有させると、上述のシリコンオイルの固定化に加え、キャリア表面に配向されたアミノ基により、帯電量の低下を補うことを可能とする。これは、電子供与性のアミノ基がキャリア表面に露出し、キャリアの生帯電サイトが増える為と考えられる。負帯電キャリアには、クロロ基を有するシランカップリング剤を用いる。クロロ基は電子受容性の為、キャリア表面に負帯電サイトが増え、帯電量の低下を補うことを可能とする。東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076、PRX11、PRX19、PRX24、信越シリコン社製KBM703等が市販品として挙げられる。

【0014】シランカップリング剤の使用割合としては、樹脂に対して、0.1～20重量%、好ましくは2～20重量%である。上記未満範囲の場合、シリコンオイルと樹脂の固定が十分でなく、シリコンオイルが脱離し長時間の連続高速複写ができない。また、上記範囲を越えると、キャリア被覆層の物理的な特性が低くなり、好ましくない。

【0015】本発明において使用されるキャリア用芯材としては、電子写真分野で使用されるそれ自体公知のものでよく、例えば、マグネタイト、還元鉄、フェライト等の教示性体、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示す合金、例えば、Mn-Cu-Al、Mn-Cu-錫等の合金が挙げられる。これらの芯材の粒径としては、10～200 μ m、好ましくは30～100 μ mである。

【0016】本発明のキャリアに被覆しようとする樹脂溶液は、樹脂、シリコンオイル及びシランカップリング剤を混合、さらに必要に応じて溶剤を加え、溶液を均一とするために必要に応じて、さらに界面活性剤、溶剤及び染料が添加される。このようにして製造された樹脂混合液をキャリア芯材の表面に付着させるために、流動床によるスプレーコーティング法及び浸漬法が用いられる。これらの操作によりキャリアの芯材の表面に樹脂混合物を付着させた後に、加熱乾燥して溶剤を揮発させ、更に加熱処理を行って被覆層を硬化させる。また、シリコンオイル、シランカップリング剤を含有させた樹脂溶液をキャリア芯材に塗布後、その表面にシランカップリング剤を含有したシリコンオイルを適当な溶液で希釈した溶液を塗布してもよい。

【0017】本発明の現像剤は、キャリアとそれ自体公知のトナーを混合して製造される。その際に、誘電率が2.5～3.5の範囲にあるトナーと混合すると、キャリアの耐スペント性に加え、現像剤としては、逆帯電トナーが低減する為、地肌部のかぶりを低減させることができる。この範囲ににあるトナーは通常一般的に知られており、トナーの製造において誘電率をこの範囲のものとして製造されるものである。なお、トナーの誘電率は、次のようにして行う。交流ブリッジ型測定器を用い、電極間に円盤状に成形されたトナーを充填した時の静電容量C₁と、何も入れていない時の静電容量C₀を測定し、これらの値を誘電率 $\epsilon_r = C_1 / C_0$ の式に代入し、誘電率を求める。

【0018】磁性体を含む磁性トナーを、本発明のキャリアと混合して製造した現像剤は、トナー濃度を高くしても、キャリアの耐スペント性は十分であるので、高画質の複写物が得られる。さらに、誘電率が2.5～3.5の範囲にある磁性トナーを使用した現像剤でも、上述の理由により、地肌部のかぶりがなく、より高画質の複写物を得ることができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0020】実施例1

ポリテトラフルオロエチレン（固形分60%）200重量部、カーボンブラック5重量部、フッ素界面活性剤1%水溶液1500重量部、フッ素変性シリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製FS1265）12重量部、シランカップリング剤（東レ・ダウコーニングシリコン社製SH6070）2.4重量部からなるコーティング液を作成し、流動床スプレーコーティング装置に平均粒径80 μ mのマグネタイトを5000重量部入れ、槽内温度90℃の加熱下で、芯材への塗布を行った。次に、塗布後の芯材を装置から取り出し、加熱炉内で330℃、2時間加熱し、被覆膜の硬化を行い、所定の篩いで凝集物を除去し、キャリアとした。トナーは、ポリスチレン200重量部、四級アンモニウム塩0.4重量部、カーボンブラック11重量部の混合物を2本ロールで100℃の加熱下で混練し、冷却、粉碎分級し、変均粒径12 μ mのトナーを作成した。上記キャリアとトナーとトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。また、このトナーの誘電率は4.2であった。

【0021】実施例2

シリコン樹脂（固形分20%）550重量部、カーボンブラック8重量部、トルエン550重量部、メチルハイドロジェンシリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH1107）11重量部、メチルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6070）5重量部からなるコーティング液を作成し、流動床スプレーコーティング装置に平均粒径8

0 μ mのマグネタイトを5000重量部入れ、槽内温度95℃の加熱下に、芯材への塗布を行った。次に、塗布後の芯材を装置から取り出し、加熱炉内で340℃、2時間加熱し、被覆膜の硬化を行い、所定の篩いで凝集物を除去し、キャリアとした。トナーは実施例1と同じとし、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0022】実施例3

実施例2のシリコンオイルをジメチルシリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH200）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0023】実施例4

実施例2のシランカップリング剤をアミノシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6020）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。トナーは、スチレン-アクリル系共重合体100重量部、Crアゾ染料2重量部、カーボンブラック13重量部の混合物を2本ロールで100℃の加熱下で混練し、冷却、粉碎分級し、平均粒径12 μ mのトナーを作成した。上記キャリアとトナーを用い、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。また、このトナーの誘電率は4.0であった。

【0024】実施例5

実施例3のシランカップリング剤をアミノシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6020）に代えた以外は全て実施例3と同様にしてキャリアを作成した。トナーは実施例4と同じトナーとし、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0025】実施例6

実施例1のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例1と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0026】実施例7

実施例2のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0027】実施例8

実施例3のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例3と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0028】実施例9

実施例2のシリコンオイルをフッ素変性シリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン社製FS1265）に代えた以外は全て実施例2と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0029】実施例10

実施例9のシランカップリング剤をクロロシランカップリング剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製SH6076）に代えた以外は全て実施例9と同様にしてトナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0030】実施例11～18

実施例1のトナーにおいて、2本ロールの混練温度を130℃に代える以外は全て実施例1と同じようにしてトナーをつくった。このトナーの誘電率は3.0であった。このトナーを実施例1、2、3、6、7、8、9、10記載のキャリアと混合し、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0031】実施例19、20

実施例4のトナーにおいて、2本ロールの混練温度を130℃に代える以外は全て実施例4と同じようにしてトナーをつくった。このトナーの誘電率は2.80であった。このトナーを実施例4、5記載のキャリアと混合し、トナー濃度2.5%の二成分現像剤を作成した。

【0032】実施例21～28

スチレン/n-ブチルアクリレート樹脂47重量部、ポリプロピレン2.5重量部、ニグロシン染料2.5重量部、磁性体48重量部の混合物を2本ロールで100℃の加熱下で混練し、冷却、粉碎分級し、平均粒径12 μ mのトナーを作成した。このトナーの誘電率は4.5であった。上記トナーと実施例1、2、3、6、7、8、9、10記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

【0033】実施例29、30

実施例21～28のトナーにおいて、ニグロシン染料をCrアゾ染料3重量部に代える以外は、実施例21～28と同様にトナーを作成した。このトナーの誘電率は4.5であった。上記トナーを実施例4、5記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

【0034】実施例31～38

実施例21～28のトナーにおいて、磁性体を33重量部、ニグロシン染料を3.5重量部に代える以外は、同様にしてトナーを作成した。このトナーの誘電率は3.3であった。上記トナーを実施例1、2、3、6、7、8、9、10記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

【0035】実施例39、40

実施例29、30のトナーにおいて、磁性体を33重量部に代える以外は、全て同様にトナーを作成した。このトナーの誘電率は3.2であった。上記トナーを実施例4、5記載のキャリアと混合し、トナー濃度15%の二成分現像剤を作成した。

【0036】

【比較例】

比較例1

シリコンオイル、シランカップリング剤を除くこと以

11

外は、実施例3と同じように現像剤を作成した。

比較例2

シリコンオイルを除くこと以外は、実施例3と同じように現像剤を作成した。

比較例3

シランカップリング剤を除くこと以外は、実施例3と同じように現像剤を作成した。

【0037】実施例1～40、比較例1～3の現像剤について、以下に述べるトナーspent量、帯電量、画像濃度、及び感光体の地肌部の濃度を測定して、耐久性の評価を実施した。結果を表1に記載する。

1. 現像剤中のトナーをブローオフ装置により除去し、残ったキャリア2gを溶剤10gに入れ、超音波洗浄機で1分間振動させ、spentトナーを溶出した。濁度計でこの溶液の透過率(%)を測定し、この値を初期剤のトナーspent量とした。

2. 現像剤の帯電量は、キャリアとトナーの混合直後と

12

100000枚後に測定した。

3. 次に、リコー製A4版毎分80枚の複写機で、画像を出し、初期剤による複写の画像濃度を測定した。さらに感光体上に地肌部に付着したトナーを透明な粘着テープにとり、白紙にテープを貼り付け、濃度を測定した。但し、実施例4、5、6、7、8、10、14、15、16、18、19、20、24、25、26、29、30、34、35、36、38、39、40はアミノ基、クロロ基を有するシランカップリング剤の効果を見る為、毎分100枚の複写機を使用した。

4. 上記複写機で、100000枚連続複写を行い、画像出し、画像濃度測定を行った。さらに、2と同じ方法で、感光体上の地肌部の濃度を測定した。トナーspent量についても1と同じ方法で測定を行った。

【0038】

【表1】

項目	トナー		帯電量		画像濃度		感光体上の地肌部の濃度	
	スタート	100000枚	スタート	100000枚	スタート	100000枚	スタート	100000枚
実施例1	98	97	24	22	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例2	98	97	21	19	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例3	98	95	22	20	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例4	96	91	18	18	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例5	98	95	24	22	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例6	96	96	26	25	1.3	1.2	0.02	0.03
実施例7	97	96	22	24	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例8	97	90	23	23	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例9	99	97	23	20	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例10	95	95	24	24	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例11	95	95	25	22	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例12	98	95	21	19	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例13	97	96	23	20	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例14	99	97	26	25	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例15	95	90	23	22	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例16	98	93	23	23	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例17	97	96	24	21	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例18	99	96	26	23	1.3	1.3	0.02	0.03
実施例19	98	94	20	21	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例20	99	96	20	22	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例21	97	90	15	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例22	97	94	11	9	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例23	98	94	10	8	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例24	97	95	17	18	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例25	96	91	16	15	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例26	98	94	16	16	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例27	97	95	15	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例28	96	91	13	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例29	99	92	11	10	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例30	98	91	11	13	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例31	98	97	17	15	1.3	1.2	0.02	0.03
実施例32	95	92	13	10	1.4	1.3	0.02	0.03
実施例33	98	90	12	10	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例34	97	94	17	16	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例35	94	89	16	16	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例36	98	91	16	18	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例37	95	95	15	12	1.3	1.2	0.02	0.02
実施例38	97	93	14	15	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例39	98	91	13	14	1.4	1.3	0.02	0.02
実施例40	96	90	13	13	1.4	1.3	0.02	0.02
比較例1	95	70	19	8	1.4	0.7	0.03	0.07
比較例2	98	80	20	16	1.4	1.1	0.02	0.05
比較例3	98	85	21	15	1.4	1.0	0.02	0.04

【0039】

【発明の効果】本発明により得られるシリコンオイル、及び樹脂シランカップリング剤よりなる混合物により、キャリア表面を被覆すると、得られるキャリアは、スペント化の防止、及び帯電量の低下の防止ができるので、長時間の連続高速複写でも画像濃度の低下及び地肌

部に対するトナーの付着がなく、良好な画像を得ることができる。また、このキャリアにトナーを加えて得られる現像剤は磁性トナーを高トナー濃度で使用しても、トナースペントが少なく、長時間の高速複写に耐え得ることができものである。

40

フロントページの続き

(72)発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 小番 昭宏

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 渡辺 和人
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内